

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕФЕКТОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ, ДОПИРОВАННОГО АКЦЕПТОРОМ¹

© 2023 г. И. Рис*

Физический факультет, Технион ИТ, Хайфа, 3200003 Израиль

*e-mail: riess@technion.ac.il

Поступила в редакцию 11.07.2022 г.

После доработки 04.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Дана теоретическая интерпретация последних экспериментальных результатов по зависимости концентрации малых поляронов от парциального давления кислорода, $P(O_2)$ в мономолекулярном поверхностном слое допированного оксида церия. Проанализированы два разных типа экспериментальных условий. (1) Исследована полностью восстановленная поверхность $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$ и оценено взаимодействие в системе $[Ce^{3+}]_s-P(O_2)$. Экспериментальные данные объяснены возникновением металлоподобного поверхностного слоя, в первом приближении нейтрального, т.е., с пренебрежимо малым переходом заряда в объем. Поверхность становится металлоподобной потому, что внешние электроны на ионах Ce^{3+} , которые при низкой концентрации являются малыми поляронами, при высокой концентрации делокализуются. (2) Исследована поверхность $Pt_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$. Экспериментальные данные, касающиеся взаимодействия $[Pt^{3+}]_s-P(O_2)$, объяснены образованием полупроводникового отрицательно заряженного мономолекулярного поверхностного слоя, образующего двойной слой с положительно заряженным объемом. Как в случае $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$, так и $Pt_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ зависимость концентрации поверхностных дефектов от $P(O_2)$ отличается от таковой в объеме.

Ключевые слова: поверхностные поляроны, двойной слой, восстановленный оксид церия, оксид церия, допированный Sm, оксид церия, допированный Pt, зависимость концентрации поверхностных дефектов от давления кислорода

DOI: 10.31857/S0424857023030118, EDN: HXGXWS

1. ВВЕДЕНИЕ

Концентрацию дефектов в мономолекулярном поверхностном слое материала трудно определить. Однако, недавние РФЭС-измерения на глубину всего 0.4 нм в применении к оксиду церия, допированному акцептором, позволили определить концентрацию дефектов в этом слое, как функцию парциального давления кислорода $P(O_2)$ [1–3]. Поскольку толщина мономолекулярного поверхностного слоя оксида церия равняется 0.34 нм, опубликованные экспериментальные данные можно отнести к концентрации дефектов в мономолекулярном слое у поверхности оксида. Сообщается о двух разных типах экспериментальных условий. В первом из них рассматривается полностью восстановленная поверхность ок-

сида церия, допированного примесью Sm, $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$ (SDC) и $[Ce^{3+}]_s$. Концентрацию ионов Ce^{3+} в поверхностном слое определяли, как функцию $P(O_2)$ [2]. В этом оксиде акцепторы формируют локализованный заряд Sm^{3+} . При низких $P(O_2)$ ионы “хозяина” Ce^{4+} восстанавливаются до Ce^{3+} . В другом эксперименте рассматривали оксид церия, допированный Pt, $Pt_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ (PCO), и $[Pt^{3+}]_s$. Концентрацию ионов Pt^{3+} в поверхностном слое также определяли, как функцию $P(O_2)$ [3]. В этом случае катион-допант Pt^{4+} в поверхностном слое восстанавливается до Pt^{3+} при относительно высоком давлении кислорода, при котором ионы “хозяина” Ce^{4+} не восстанавливаются. Восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} происходит при намного более низком давлении $P(O_2)$. Изменение условий эксперимента приводит к совершенно другим значениям в соотноше-

¹ По материалам доклада на 16-м Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 27.06.–03.07.2022.

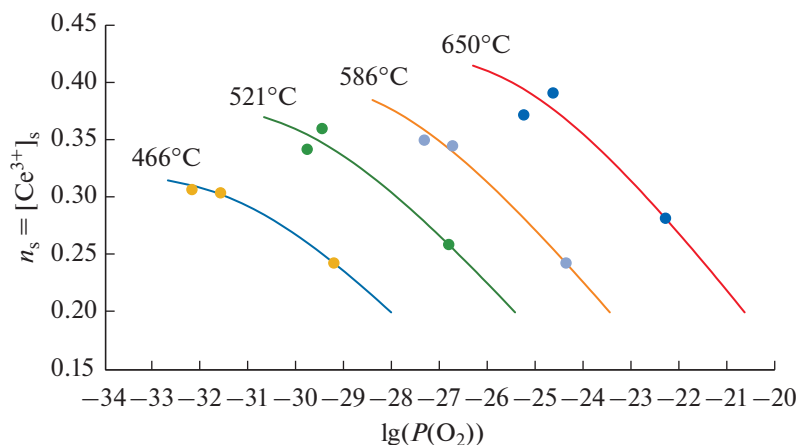


Рис. 1. Зависимость $[Ce^{3+}]$ от $P(O_2)$ на поверхности SDC. Сплошные линии — теория. ● — Экспериментальные точки [2].

ниях зависимости $[Ce^{3+}]_s$ от $P(O_2)$ и $[Pr^{3+}]_s$ от $P(O_2)$.

2. КОНЦЕНТРАЦИЯ Ce^{3+} В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-x}$

В полностью восстановленном SDC поверхностная концентрация Ce^{3+} составляет долю ~ 0.3 от поверхностной концентрации катионов; остальные — это ионы Ce^{4+} и Sm^{3+} (их доля ~ 0.2). В этом случае малые поляроны (избыточный электрон на Ce^{3+} , который может перескакивать на соседний ион Ce^{4+}) делокализируются благодаря экранированию взаимодействия электрон–фонон [4], и поверхность можно рассматривать как металлическую [5]. В то время как заряды могут переноситься от поверхности в объем, теория говорит о том, что переносится (если переносится) лишь небольшая доля металлического заряда, так что поверхность можно рассматривать как нейтральную. Высокая степень восстановления также дает высокую концентрацию кислородных вакансий, $V_O^{\bullet\bullet}$. Объем CeO_2 [6] и CeO_2 , допированного Gd [7] (последний подобен SDC), представляет собой восстановленную кубическую гранецентрированную фазу, обозначаемую как α -фаза. Эта α -фаза способна выдержать лишь ограниченную концентрацию кислородных вакансий $V_{b, \max}$ ($\sim 10\%$ анионов), генерированных реакцией восстановления. При более высокой концентрации вакансий возникает новая фаза. Предполагается, что вышесказанное справедливо и для поверхностного слоя, как это имеет место в слоях, полученных эпитаксией, так что для восстановленной поверхности α -фазы принимается ограниченная концентрация вакансий, $V_{s, \max}$.

Решение уравнений для зависимости $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$ при условии, что (а) кислород равновесно обменивается с окружающей средой, (б) поверхностный слой металлический, (в) поверхностный слой нейтрален и (г) при низком давлении кислорода $P(O_2)$ его хемосорбция ничтожно мала, дает [5]:

$$P(O_2)^{1/2} \frac{A_s + n_s}{2V_{s, \max} - A_s - n_s} e^{2n_s d_s / k T g_s} = K_s(T), \quad (1)$$

где $A_s = [Sm^{3+}]_s$ — концентрация акцепторов в поверхностном слое, $n_s = [Ce^{3+}]_s$ — поверхностная концентрация электронов (которые, как уже упоминалось, делокализованы на “металлической” поверхности) в единице объема, d_s — толщина поверхностного слоя, g_s — плотность состояний в зоне проводимости на единицу площади поверхности, k — постоянная Больцмана, T — температура, $K_s(T)$ — постоянная реакции восстановления.

Уравнение (1) дает очень слабую зависимость n_s от $P(O_2)$, грубо говоря, $n_s \propto P(O_2)^{-0.02}$. Эта слабая зависимость сильно отличается от зависимости концентрации электронов от $P(O_2)$ в нейтральном объеме, которая описывается соотношением: $n_b \propto P(O_2)^{-0.25}$. Рисунок 1 показывает фитинг теоретического расчета (уравнение (1)) и экспериментальных данных для поверхностного слоя. Этот фитинг дает поверхностную плотность состояний g_s [5],

$$g_s = 1.4 \times 10^{15} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-2}, \quad (2)$$

из которой можно получить эффективную массу электрона: $m_{\text{eff}, s} = 3.3 m_e$ (где m_e — масса свободного электрона). Значение поверхностной концентрации акцепторов определено как $A_s = 0.28$, что отличается от значения для объема, $A_b = 0.2$ (в единицах доли катионов). Величина $A_s = 0.28$ согласуется с экспериментом [2]. Как показано на

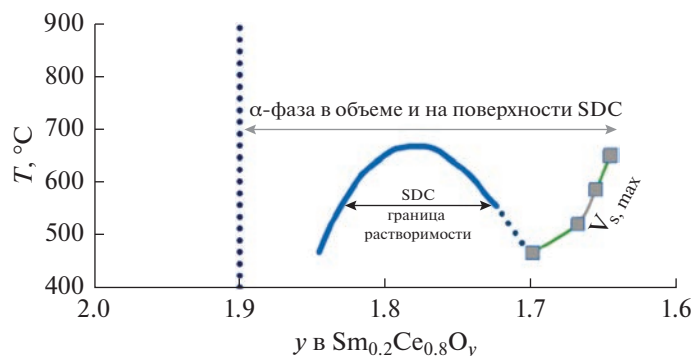


Рис. 2. Фазовая диаграмма восстановленной поверхности SDC [5].

рис. 2, значения $V_{s, \max}$ при четырех температурах дают границу α -фазы на восстановленной поверхности. Граница растворимости на рис. 2 взята для восстановленной α -фазы в объеме [5].

3. КОНЦЕНТРАЦИЯ Pr^{3+} В МОНОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$

В РСО поверхностная концентрация малых поляронов, т.е., электронов на Pr^{3+} , равняется доле катионов 0–0.1; эти электроны способны перескакивать лишь на ограниченное число соседних ионов Pr^{4+} , а не на гораздо большее число соседних ионов Ce^{4+} . Как результат, поверхность, как и объем, проявляет полупроводниковые свойства. Благодаря различию энергий межатомного взаимодействия на поверхности и в объеме, следует ожидать переноса заряда с поверхности в объем. Результаты, полученные для отрицательно заряженной поверхности, согласуются с экспериментом [8]. В этом случае пространственный заряд в объеме положителен. Этот пространственный заряд описывается уравнением Пуассона. Поскольку оксид в целом нейтрален, поверхностный заряд по величине равняется объемному пространственному заряду. Поскольку для аналитического решения уравнения для зависимости $[\text{Pr}^{3+}]_s - P(\text{O}_2)$ требуется лишь знание интегрального пространственного заряда, нет нужды детально решать уравнение распределения пространственного заряда, следовательно, не требуется проводить двойное интегрирование уравнения Пуассона. Решение уравнений для зависимости $[\text{Pr}^{3+}]_s - P(\text{O}_2)$ при условиях, что (а) кислород равновесно обменивается с окружающей средой, (б) взаимодействие $\text{Pr}-\text{Pr}$ ничтожно мало, (в) поверхностный слой заряжен отрицательно, образуя двойной слой с положительно заряженным объемом, и (г) хемосорбция кислорода ничтожно мала (из-

за того, что в РФЭС-измерениях применяется сверхвысокий вакуум) дает [8]:

$$P_s^4 = e^{f_s \delta_s / kT} K_s(T) (P_{0,s} - P_s)^2 P(\text{O}_2)^{-1/2}, \quad (3)$$

где $P_s = [\text{Pr}^{3+}]_s$ в обозначениях Крегера–Винка равняется $\left[\text{Pr}_{\text{Ce}}' \right]_s$. $P_{0,s}$ — полная концентрация ионов Pr на поверхности, в то время как в состояниях ионизации 4+ или 3+ находится номинально 10% катионов, $K_s(T)$ — константа, пропорциональная константе реакции восстановления для стехиометрической поверхности, δ_s — отклонение от стехиометрии в поверхностном слое, и $f_s \delta_s$ — изменение энтальпии восстановления ΔH_s^0 с ростом нестехиометрии поверхности, как это было показано для объема [9]:

$$\Delta H_s^0(\delta_s) = \Delta H_s^0(0) + f_s \delta_s. \quad (4)$$

На рис. 3 показан фитинг теории (уравнение (2)) и экспериментальных результатов [3]. Он дает $f_s = 0$ и долю катионов $P_{0,s} = 0.105$, что близко к номинальному значению 0.1. Исчезновение f_s указывает на то, что энтальпия поверхностного восстановления не чувствительна к изменениям стехиометрии в интервале $0 < \delta_s < 0.05$ при температуре эксперимента 450°C. Это может быть вызвано более низкой энергией реакции поверхностных дефектов и повышенным дефектообразованием из-за разупорядочения, не зависящего от нарушений стехиометрии. Предельное уравнение для высокого давления кислорода ($P_s \ll P_{0,s}$) таково: $P_s = [\text{Pr}^{3+}]_s \propto P(\text{O}_2)^{-1/8}$.

На рис. 3 также показано, что концентрация ионов Pr^{3+} в нейтральном объеме, как функция $P(\text{O}_2)$, отличается от случая поверхности: она дается уравнением

$$P_b^3 = 2e^{f_b \delta_b} K_b(T) (P_{0,b} - P_b)^2 P(\text{O}_2)^{-1/2}, \quad (5)$$

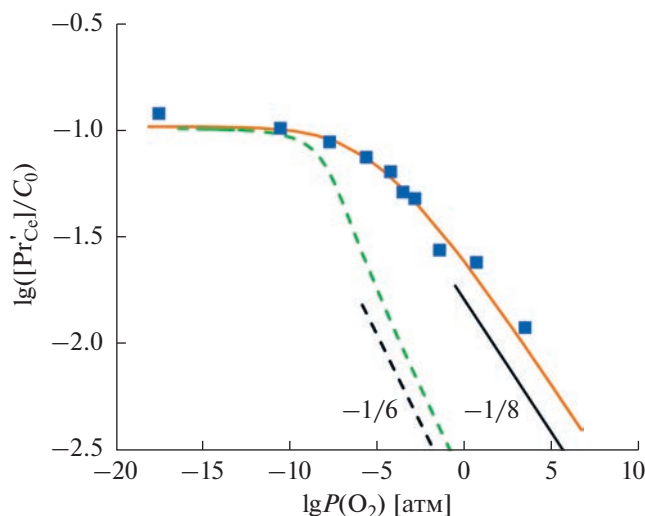


Рис. 3. Зависимость $[Pr^{3+}] = [Pr_{Ce}^{3+}]$ от $P(O_2)$ в PCO. Сплошные линии — поверхность, пунктир — объем. ■ — экспериментальные точки при 450°C [3].

где $P_b = [Pr^{3+}]_b = [Pr_{Ce}^{3+}]_b$, а нижним индексом “b” обозначены параметры нейтрального объема, т.е., лежащего за пределами области пространственного заряда. Уравнение (5) применяется при $f_b = -6$ эВ/ δ_b и $P_{0,b} = 0.103$. Предельное уравнение для высокого давления кислорода таково: $[Pr^{3+}]_b \propto P(O_2)^{-1/6}$ [3].

Различие между поверхностью и объемом состоит прежде всего в асимптотическом поведении на предельно высоких $P(O_2)$: $[Pr^{3+}]_s \propto P(O_2)^{-1/8}$ для поверхностного слоя, в сравнении с формулой $[Pr^{3+}]_b \propto P(O_2)^{-1/6}$ для объема. К тому же концентрация восстановленных ионов Pr^{3+} у поверхности сохраняется при более высоких $P(O_2)$, чем в объеме. Это объясняется более слабыми связями в поверхностном слое, обеспечивая потерю кислорода, поэтому-то концентрация восстановленных ионов Pr^{3+} у поверхности и сохраняется при более высоких $P(O_2)$, чем в объеме.

В экспериментах работы [3] давление кислорода в поверхностном слое контролировали электрохимическим методом; оно достигало 10^{-5} атм. Давление кислорода в газовой фазе задавалось условиями РФЭС-измерений, а они проводились в сверхвысоком вакууме. Это показывает, что поверхность не находится в равновесии с окружающей средой. Она находится в равновесии только с объемом.

В отличие от случая SDC, в PCO концентрация допанта на поверхности и в объеме одинакова (~10% катионов). Это может быть результатом

метода, примененного при создании слоя PCO, — импульсного лазерного осаждения на подложке при 750°C, с последующим тестированием при 450°C [3]. О применении отжига не сообщалось. В случае SDC допированный оксид также готовили методом импульсного лазерного осаждения на подложку, на этот раз при 650°C, но затем следовал отжиг при 650°C в течение 1 ч [2]. Очевидно, отжиг приводил к различию концентраций в объеме и на поверхности.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимости от давления кислорода концентраций дефектов — Ce^{3+} в $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9-\delta}$ (SDC) и Pr^{3+} в $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ (PCO) — в мономолекулярном поверхностном слое и в объеме сильно различаются. Поверхность SDC становится сильно восстановленной при относительно высоких $P(O_2)$, при которых объем SDC восстановлен не очень сильно. На сильно восстановленной поверхности SDC экспериментальная зависимость $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$ [2] объясняется тем, что “металлизированная” поверхность приблизительно нейтральна. Избыточный электрон на $Ce^{3+} = Ce_{Ce}'$, сгенерированный восстановлением катиона-хозяина Ce^{4+} , делокализуется при высокой концентрации на восстановленной поверхности. Из-за металлизации поверхности зависимость $[Ce^{3+}]_s - P(O_2)$ очень слабая.

Фитинг теоретических расчетов и экспериментальных данных для SDC дает представление о ряде параметров [5]. (1) Концентрация акцептора Sm^{3+} на поверхности (доля катионов 0.28) выше, чем в объеме (0.2) (что подтверждается экспериментально). Следующие параметры доступны для экспериментального определения: (2) поверхность металлизирована, (3) поверхность нейтральна, (4) плотность электронных состояний на единицу энергии и в единицу площади поверхности равняется $g_s = 1.4 \times 10^{15}$ эВ $^{-1}$ см $^{-2}$, (5) эффективная масса электрона равняется $m_{eff,s} = 3.3m_e$, (6) восстановленная поверхность представляет собой кубическую гранецентрированную α -фазу с предельно высокой концентрацией вакансий $V_{s,max}$, (7) хотя диаграмма восстановленной α -фазы и похожа на диаграмму объема, но реализуется она при гораздо более высоком давлении кислорода, чем в объеме.

В случае PCO при рассматриваемых относительно высоких $P(O_2)$ катионы “хозяина” Ce^{4+} устойчивы, в то время как ионы допанта Pr^{4+} восстанавливаются до Pr^{3+} . Экспериментальные соотношения для поверхности [3] объясняются [8] полупроводниковым характером поверхности и объема и переносом заряда с поверхности в объем с образованием двойного слоя, в котором поверх-

ность заряжена отрицательно. Для теоретического расчета требуется только частное решение уравнения Пуассона для пространственного заряда в объеме. Соотношение для зависимости $[Pr^{3+}]_s - P(O_2)$ на поверхности отличается от такового $[Pr^{3+}]_b - P(O_2)$ в объеме; пределы для высоких $P(O_2)$ также различны. Ионы Pr^{3+} на поверхности сохраняются при более высоких $P(O_2)$, чем в объеме, благодаря более низкой энергии образования, чем в объеме [3]. При описанных условиях эксперимента энтальпия восстановления поверхности РСО не чувствительна к отклонениям от стехиометрии, в отличие от энтальпии восстановления объема, которая при отклонениях от стехиометрии снижается.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана институтом Технион, грант № 2023320.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oswald, S., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, 2013. March 15.
2. Chueh, W.C., McDaniel, A.H., Grass, M.E., Hao, Y., Jabeen, N., Liu, Z., S. Haile, M., McCarty, K.F., Bluhm, H., and El Gabaly, F., Highly Enhanced Concentration and Stability of Reactive Ce^{3+} on Doped CeO_2 Surface Revealed in Operando, *Chem. Mater.*, 2012, vol. 24, p. 1876.
3. Lu, Q., Vardar, G., Jansen, M., Bishop, S.R., Waluyo, I., Tuller, H.L., and Yildiz, B., Surface Defect Chemistry and Electronic Structure of $Pr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$ Revealed in Operando, *Chem. Mater.*, 2018, vol. 30, p. 2600.
4. Devreese, J.T. and Peeters, F.M., *Electron-phonon interaction in two-dimensional systems: polaron effects and screening*, in: *Phys. Two-Dimensional Electron Gas*, Springer USA, 1987, p. 131–182.
5. Riess, I., Analysis of point defect concentrations in highly reduced, monomolecular surface layer of doped ceria, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 373, p. 115791.
6. Ricken, M., Nölting, J., and Riess, I., Specific Heat and Phase Diagram of Non Stoichiometric Ceria ($CeO_{2-\delta}$), *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 54, p. 89.
7. Stelzer, N., Nölting, J., and Riess, I., Phase Diagram of Nonstoichiometric 10 mol. % Gd_2O_3 Doped Cerium Oxide Determined from Specific Heat Measurements, *J. Solid State Chem.*, 1995, vol. 117, p. 392.
8. Riess, I., Analysis of the unique dependence on oxygen pressure of Pr^{3+} concentration in the surface of Pr doped ceria, *Solid State Ionics*, 2022, vol. 380, p. 115899.
9. Chatzichristodoulou, C. and Hendriksen, P.V., Analysis of the unique dependence on oxygen pressure of Pr^{3+} concentration in the surface of Pr doped ceria, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. B481.